

УДК 546.714-383

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАНГАНИТОВ

$$A_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3 \quad (A = Nd, Pr)$$

С.В. Хороненкова, Е.А. Еремина

(кафедра неорганической химии)

Манганиты состава $A_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ ($A = Nd, Pr$) получены твердофазным методом из нитратов и оксидов соответствующих металлов. Образцы исследованы методом РФА, рассчитаны параметры кристаллической решетки. С помощью йодометрического титрования показано, что содержание кислорода в исследуемых веществах близко к стехиометрическому. Измерениями рН водных растворов, находящихся в постоянном контакте с твердыми образцами, доказано, что данные соединения обладают высокой химической стабильностью (степень деградации не превышает 0,1%). Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости образцов.

Манганиты состава ABO_3 , где А – редкоземельный (РЗЭ), В – щелочноземельный (ЩЗЭ) элементы, известны давно [1]. Однако новый интерес к этим материалам возник в 1993–1994 гг. и был связан с открытием эффекта гигантского магнитосопротивления (GMR) [2–4], заключающегося в изменении электрического сопротивления образца под действием внешнего магнитного поля:

$$MR = [\Delta r/r(O)] = [r(H) - r(O)]/r(O),$$

где $r(H)$ и $r(O)$ – сопротивление образца в магнитном поле (H) и в его отсутствие соответственно.

Поскольку подобными материалами интересуются в основном специалисты-физики, то многие физико-химические аспекты (влияние состава, микроструктуры, условий синтеза и т.д. на свойства материала) до сих пор не исследованы. Следует также заметить, что основное внимание уделяется манганитам, содержащим ионы La в качестве РЗЭ и ионы Ca и Sr в качестве ЩЗЭ, работ же, посвященных неодим- и празеодим-бариевым манганитам, чрезвычайно мало. Ранее [5–6] было показано, что наиболее перспективными для практического применения являются составы с соотношением РЗЭ:ЩЗЭ = 0,7:0,3. Именно вышеперечисленными факторами и обуславливается выбор темы исследования.

Экспериментальная часть

Синтез образцов проводили стандартным керамическим методом. Соответствующие количества оксидов неодима Nd_2O_3 или празеодима Pr_6O_{11} , марганца Mn_2O_3 и нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ взвешивали на аналитических весах “Sartorius” с точностью до 0,0001 г. Механическую гомогенизацию производили перетиранием смеси порошков в агатовой ступке под слоем ацетона в течение 15 мин. Высушенные от ацетона на воздухе порошки помещали в печь для проведения предварительной стадии синтеза при температуре 700° в течение 24 ч. Полученные обожженные смеси подвергали повторной механической гомогенизации в течение 30 мин в планетарной мельнице “Fritsch”. Необходимые вещества были синтезированы при 1100° в течение 7 дней.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение). Для фазового анализа использовали базу данных JCPDS-PDF2, для индирования и уточнения параметров элементарных ячеек – пакет программ “Powder-2”.

Для определения степени окисления марганца или содержания кислорода в изучаемых образцах применяли метод йодометрического титрования. Точную навеску растворяли при нагревании в концентрированной соляной кислоте в токе аргона. Выделившийся Cl_2 пропускали через основную и контрольную склянки, содержащие 10%-й раствор иодида калия. Образовавшийся йод титровали раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,05 моль/л.

рН-метрические измерения проводили с использованием универсального иономера “Эконикс–Эксперт–001” с применением стандартного водородного электрода. Точную навеску вещества помещали в дегазированную и деионизированную воду и фиксировали рН раствора при перемешивании в течение трех часов. Иономер был предварительно откалиброван с помощью стандартных буферных растворов (рН 4,0; 7,0).

Подвергшиеся деградации образцы анализировали методом РФА.

Измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры проводили в интервале температур 15–298 К в переменном магнитном поле 10 Э с частотой 10 Гц на установке “APD cryogenics”.

Обсуждение результатов

В табл. 1, 2 приведены значения параметров решетки и состав образцов, рассчитанные на основе йодометрического титрования.

Расчет параметров элементарных ячеек показал, что исследованные материалы имеют структуру неискаженного перовскита. При замещении неодима на празеодим параметры существенно возрастают.

Из табл. 2 видно, что полученные образцы близки к стехиометрическим по кислороду ($d \approx 0$). Замещение Nd на Pr не приводит к изменению стехиометрии.

Проведенные ранее эксперименты по исследованию

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки

Состав	Тип решетки	<i>a</i> , Å
Nd _{0,7} Ba _{0,3} MnO ₃	кубическая	3,885(3)
Pr _{0,7} Ba _{0,3} MnO ₃	кубическая	3,898(3)

Таблица 2

Состав образцов A_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃ (A = Nd, Pr)

Состав	Содержание кислорода 3±δ
Nd _{0,7} Ba _{0,3} MnO _{3±δ}	3,00±0,02
Pr _{0,7} Ba _{0,3} MnO _{3±δ}	2,99±0,02

деградации кобальтитов и купратов показали взаимосвязь высоких степеней деградации и значительной величины нестехиометрии и наоборот [7–8].

Величина pH исходной деионизированной воды (~5,5) повышалась до 6,6 для Nd_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃ и до 6,4 для Pr_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃. При полном разрушении манганитов величина pH должна была достичь 10,7 в первом случае и 11,4 – во втором. Для первого вещества степень деградации составляет ~0,1%, манганит празеодима еще более химически стабилен (рис. 1, 2).

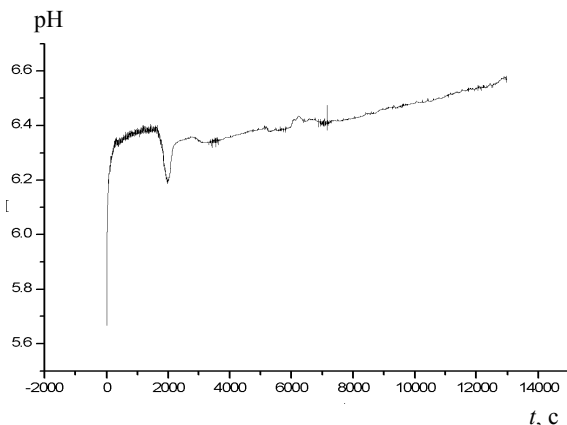


Рис. 1. Деградация манганита состава Nd_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃

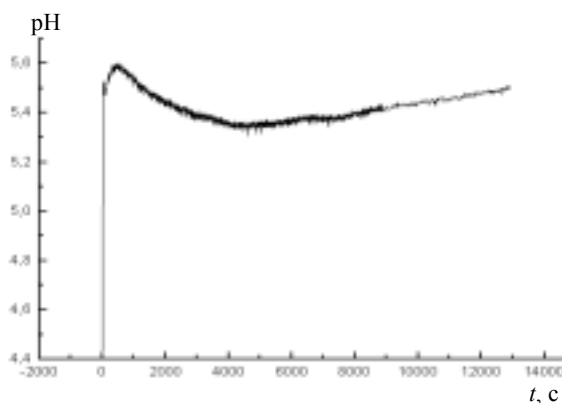


Рис. 2. Деградация манганита состава Pr_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃

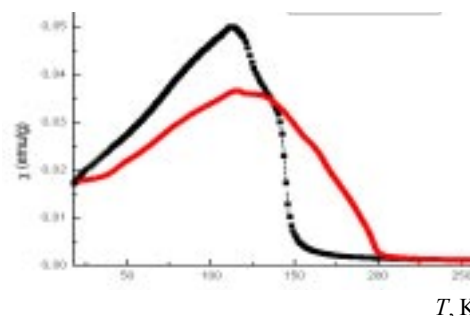


Рис. 3. Зависимость действительной части магнитной восприимчивости от температуры

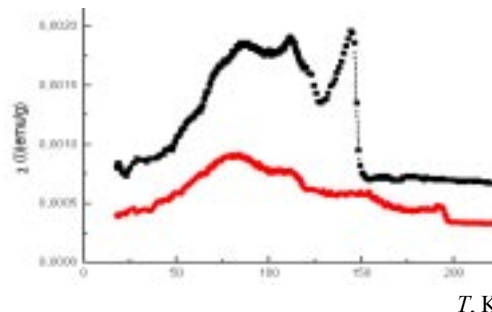
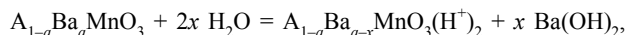


Рис. 4. Зависимость мнимой части магнитной восприимчивости от температуры

Резкие уменьшения pH на графиках, по-видимому, связаны с поглощением CO₂ воздуха ионами Ba²⁺, выделившимися из вещества.

Механизм начальной стадии можно представить следующими схемами:



Первая из приведенных схем соответствует “выщелачиванию” части ионов бария из кристаллической структуры и введению в кристаллическую структуру эквивалентного количества ионов водорода (с последующим образованием эквивалентного количества гидроксид-ионов). Вторая же схема предусматривает смещение гидролитического равновесия в воде, которое происходит из-за хемисорбции ионов водорода на дефектах поверхности манганита. В пользу второй схемы свидетельствует полное отсутствие осадка BaSO₄ при прибавлении H₂SO₄.

На рентгенограммах подвергшихся деградации образцов не было отмечено новых фаз, параметры элементарных ячеек в пределах ошибки не изменились.

По графикам зависимостей магнитной восприимчивости от температуры (рис. 3, 4) определена температура Кюри (T_к): она составляет ~150 и 200 K для Nd_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃ и Pr_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃ соответственно.

Исходя из величины магнитного отклика (4рс), можно утверждать, что оба материала – ярко выраженные ферромагнетики, и их свойства обуславливаются основной магнитной фазой. Вид зависимости мнимой части магнитной восприимчивости от температуры для Pr_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃, по-видимому, связан с промежуточной степенью окисления празеодима.

Таким образом, установлено, что манганиты состава $A_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ ($A = Nd, Pr$) характеризуются близким к стехиометрическому содержанием кислорода. Показано, что манганит празеодима более стабилен в водной среде,

нежели манганит неодима. Степень деградации не превышает 0,1%.

Рассмотрены графические зависимости магнитной восприимчивости от температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goodenough J.B.* // *Phys. Rev.* 1955. 100. P. 564.
2. *Jin S., Tiefel T.H., Cormack M.Mc, Fastnacht R.A.* // *Science.* 1994. **264**. P. 413.
3. *Ramirez A.P.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1997. **9**. P. 8171.
4. *Levy P.M., Zhang S.* // *J. Magn. Mater.* 1995. **151**. P. 315.
5. *Nagai T., Yamazaki A., Uehara M., Takahashi K., Tsutsumi S.* // *J. Mat. Sc. Lett.* 2000. **19**. P. 31.
6. *Лундин Д.А.* Дипломная работа (на правах рукописи). М., 2000.
7. *Еремина Е. А., Олейников Н. Н., Нефедов В. И., Соколов А. Н.* // *Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева.* 1989. **34**. С. 528.
8. *Кецо В.А., Олейников Н.Н., Лоза С.А.* // *ЖНХ.* 2001. **43**. С. 22.

Поступила в редакцию 01.07.02